広葉樹の亜硫酸前加水分解によるフル フラール製造に関する予備的研究*

森 見二・甲斐惟幸・藤井俊太郎・小野靖夫**

Preliminary Study on Production of Furfural by Pre-hydrolysis of Hard Wood.

Kenji Mori, Koreyuki Kai, Shuntarow Fujii, and Yasuo Ono

The purpose of this experiment is to examine the possibility of production of furfural by pre-hydrolysis at sulphite cooking of hard wood. Pre-hydrolysis was carried out by using sulphurous acid (Total acid 5%) and cooking was done by using of Ca-base sulphite cooking liquor (T.A. 7.5%, C.A. 1.5%)

The influences of pre-hydrolysis conditions on dissolution of pentosans and pulp qualities were observed. Results were as follows:

- (1) Yield, screening residue, and chlorine demand of unbleached pulp become suddenly make inferior, when the temperature of pre-hydrolysis rises over 110°C.
- (2) On analytical values of bleached pulp, the remarkable differences between 100°C and 110°C, don't appear.
- (3) Clogging values of the viscose by emulsion xantation method are made inferior by pre-hydrolysis, but this inferiority is almost prevent, if we use the lower temperature than 110°C as the temperature of pre-hydrolysis.
- (4) The dissolution of pentosans from chip increases by the raising of temperature and prolongation of time at pre-hydrolysis.
- (5) To obtain as much as possible the furfural, without injuring the reactivity and analytical values of pulp, the lower temperature and longer time in pre-hydrolysis should be recommended.
- (6) The loss of pentosan in pre-hydrolysis (the difference between the dissolved pentosan calculated from the pentosan content of pre-hydrolysis chip and the dissolved pentosan directly measured from the spent liquor of pre-hydrolysis) slightly increases with the rising of temperature in pre-hydrolysis.
- (7) It is considered that the production of furfural will be compatible with the production of dissolving pulp, if we select the suitable conditions of pre-hydrolysis, even in sulphite cooking of hard wood.

And then, we can expect that the 5-6% furfural per weight of wood may be obtained without injuring the reactivity of pulp.

§ I. 結 言

広葉樹はその特徴として針葉樹にくらべてペントザン含量が多く樹種によっては30%程度迄を含有している。

又、広葉樹リグニンは一般に針葉樹リグニンに比較して不活性化を起し難いといわれている。

それ故、広葉樹亜硫酸蒸解の際に所謂 Burning を起し難い H_2SO_3 にて前加水分解を行うことによって、ペントザンを溶出取得し、同時に続く亜硫酸蒸解に重大なる障害を与えずに済ませることが出来る可能性がある。

溶出せるペントザンは酸蒸溜によって容易にフルフラールを生成する。

本実験は広葉樹の亜硫酸前加水分解によるフルフラール採取に対する知見を得る目的で亜硫酸前加水分解条件のペントザン溶出量、及びパルプ品質に及ぼす影響について研究を行ったので以下に報告する。

§ II. 実験方法及び結果

1. 使用チップ

大分県産小椎を研究室にて手割りして使用した。

2. 亜硫酸前加水分解条件

総酸5%の亜硫酸水を用いて液比4倍、最高温度到達時間1時間30分、最高温度100°C、110°C及び120°Cにて行った。

途中ガス抜は行わなかった。

最高圧力は100°C……3 kg/cm²、110°C……3.5 kg/cm²、120°C……4 kg/cm²であった。

3. 蒸解条件

* 原稿受付 33. 8. 18

** 奥国人絹パルプKK 研究部 佐伯研究所

第1図 蒸解曲線

総酸 7.5 %, 化合酸 1.5 % (Ca ベース), 液比 4 倍, 最高圧力 7 kg/cm² にて第 1 図に示す如き蒸解カーブを用いて行った。

なお, 前加水分解を行ったものはすべて全蒸解時間 9 時間にて行った。

4. 精製

通常の 5 段精製法にてすべて同一条件にて行った。

5. 分析方法

a. パルプ, 原木及び加水分解後チップのペントザン定量は Tappi Standard T 223 m-48 に従って行った。

なお, 原木ペントザン測定は 35 mesh~80 mesh の木粉について行い, 加水分解後チップのペントザン測定は加水分解後チップを乾燥せる後, ミキサーを用いて粉碎し 15 mesh 以下のものを試料として行った。

b. 加水分解後廃液中のペントザンはパルプ及び製紙工業実験法 (右田伸彦著) 記載の方法に準拠して処理した試料について Tappi Standard T 223-48 に従ってペントザンを定量した。

c. エマルジョン硫化濾過試験は先に著者等が用い

第 1 表 未晒パルプ分析結果

試料 No.	前加水分解条件 最高温度 C	最高温度 保持時間 hr	粘度	収率 %	粕率 %	α -cell %	ペントザン %	塩素消費率 %	全蒸解時間
No. 1	100	2	8.0	40.4	0.20	91.79	4.83	2.78	9 時間
No. 2	100	3	9.2	40.9	1.05	91.50	4.85	4.92	
No. 3	100	4	8.2	41.9	1.50	91.82	4.91	4.54	
No. 4	110	2	7.6	40.0	1.87	92.49	4.25	5.38	
No. 5	110	3	7.7	37.5	6.40	92.15	4.36	6.67	
No. 6	110	4	6.5	21.6	21.30	92.37	3.94	7.89*	
No. 7	120	1	6.3	19.2	—	92.71	3.88	8.13*	
No. 8	120	2	—	—	—	—	—	—	
No. 9	前加水分解なし		6.0	40.9	1.75	91.00	4.92	2.07	8 時間 30 分
No. 10	普通蒸解 (比較試料)		7.1	43.8	0.67	91.37	5.56	2.19	8 時間 10 分
No. 11			8.2	43.0	0.78	91.24	5.17	2.03	8 時間 5 分

備考 * No. 6, 7, 8 パルプ化困難

第 2 表 漂白パルプ分析結果

試料	分析項目	粘度	α -cell %	1 % NaOH 可溶度 (%)	ペントザン %
No. 1		4.6	94.69	2.56	2.32
No. 2		4.5	94.49	2.42	2.34
No. 3		4.7	94.69	2.55	2.60
No. 4		4.6	94.61	2.89	2.06
No. 5		4.6	94.49	2.65	2.63
No. 9		4.6	94.80	3.54	2.95
No. 10		4.5	94.78	2.74	2.73
No. 11		4.5	94.94	2.86	2.86

第 3 表 エマルジョン硫化試験結果

試料	分析項目	濾過度 Kw	Haze Value	落球粘度 Sec/20cm
No. 1		291	20.8	11.6
No. 2		422	15.7	10.6
No. 3		476	16.8	10.4
No. 4		398	19.3	12.3
No. 5		472	20.3	11.0
No. 9		283	29.6	12.3
No. 10		376	18.8	10.4
No. 11		320	24.9	9.5

第 4 表 廃液中及び前加水分解後チップのペントザン含量及び収率

試料	分析項目	廃液中のペントザン (g/l)	加水分解後チップペントザン含量 (%)	加水分解後収率 (C) (%)
供試原木		—	17.87	—
No. 1		10.52	13.66	92.35
No. 2		18.58	11.42	86.07
No. 3		24.59	8.66	82.18
No. 4		18.11	7.56	79.30
No. 5		21.78	7.95	77.16
No. 6		30.97	5.68	73.13
No. 7		30.03	6.00	75.08
No. 8		31.23	5.54	73.96
No. 9		13.97	—	—
No. 11		17.00	—	—

第 5 表 前加水分解或いは蒸解により溶出したペントザン

(第 1 表及び第 4 表より算出)

試 料	廃液を直接分析した結果より算出した溶出ペントザン (a)		前加水分解チップ或いは未晒パルプの分析結果から算出した溶出ペントザン (b)		加水分解或いは蒸解中のペントザン損失 b-a		a-b b×100 %	(100-b) C加水分解或いは蒸解中のペントザン損失率
	対(チップ重量) %	対(木中のペント重量) %	対(チップ重量) %	対(木中のペント重量) %	対(チップ重量) %	対(木中のペント重量) %		
No. 1	4.21	23.56	5.25	29.38	1.04	5.82	19.81	2.40
No. 2	7.43	41.58	8.04	44.99	0.61	3.41	7.59	5.89
No. 3	9.84	55.06	10.75	60.16	0.91	5.09	8.47	7.07
No. 4	7.24	40.51	11.87	66.42	4.63	25.91	39.01	8.83
No. 5	8.71	48.74	11.74	65.74	3.03	16.96	25.81	11.10
No. 6	12.39	69.33	13.72	76.78	1.33	7.44	9.69	13.15
No. 7	12.01	67.21	13.37	74.82	1.36	7.61	10.17	11.55
No. 8	12.49	69.89	13.77	77.06	1.28	7.16	9.30	12.27
No. 9	5.59	31.28	15.77	88.25	10.18	56.97	64.55	41.57
No. 11	6.08	38.05	15.61	87.35	8.81	49.30	56.44	40.61

第6表 第5表の溶出ペントザンをフルフラールに換算したもの

試料		溶出フルフラール	
		対チップ%	g/l 溶液
No.	1	2.69	6.73
No.	2	4.76	11.89
No.	3	6.30	15.74
No.	4	4.64	11.59
No.	5	5.58	13.94
No.	6	7.76	19.82
No.	7	7.69	19.22
No.	8	8.00	20.00
No.	9	3.58	8.94
No.	11	4.35	10.88

た方法によって行った。

§ III. 結果の考察

1. 亜硫酸前加水分解の未晒パルプに及ぼす影響

第2図 前加水分解時間及び温度が未晒パルプの収率に及ぼす影響

第3図 前加水分解時間及び温度が粕率に及ぼす影響

a. 収率及び粕率 (対チップ重量)

第2図に示す如く、収率は加水分解温度が100°Cの時には処理時間の延長によって余り急激なる変化をしないが、処理温度が110°Cになると処理時間の延長と共に急激に低下する。

粕率についても、第3図に示す如く処理温度が110°Cの場合には、時間の経過と共に急激に増加している。

処理温度が120°Cの場合には、処理時間が2時間で完全にパルプ化不能になった。

b. 塩素消費率

第4図 前加水分解時間及び温度が未晒パルプの塩素消費率に及ぼす影響

第4図に示す如く処理温度110°Cでの悪化は収率及び粕率の場合ほど著しくはないがほぼ同様の傾向がある。

すなわち110°Cにおいて2時間加水分解を行ったものは、100°Cにおいて4時間処理を行ったものにくらべ塩素消費率が高くなっている。

c. α-セルロース含量

第1表に示す如く、前加水分解条件が過激（高温長時間前処理）になるに従ってα-セルロース含量は高くなる傾向にある。

d. ペントザン含量

第1表に示す如く、前加水分解条件が過激になるに従って激少する。

e. α-蒸解時間

第1表に示す如く、前加水分解を行わない普通蒸解のNo.9、No.10、No.11は蒸解時間が8時間から8時間30分であるのに対して、前加水分解を行ったものは9時間となり30分以上長くなっている。

これは前加水分解後実験時間の都合でチップを水洗

し、一晚水中に浸漬せる後蒸解を行い、チップ水分含量が高くなったためと考えられる。

2. 亜硫酸前加水分解の漂白パルプに及ぼす影響。

a. 分析値

第2表に示す如く、1%アルカリ可溶度については前加水分解の影響は殆んど現われていない。

αセルロース含量は、前加水分解が過激になっても未晒パルプの場合と異なり、殆んど同じか僅かに低目である。

ペントザン含量は、前加水分解を行ったものの方が僅かに低いが、その差は未晒パルプにおける程顕著でない。

なお、漂白の色上りは前加水分解を行った塩素消費率の高いものも良好で比較試料とした前加水分解なしの試料と同程度であった。

b. エマルジョン硫化

第3表に示す如く結果のばらつきが相当大きく、前加水分解の強弱の影響は明瞭には出なかったが、前加水分解によってエマルジョン濾過度は幾分悪化する傾向がある。

未晒粘度8程度からの製品で前加水分解を挿入すると、Kwがほぼ350から450程度に悪化するように見受けられるが、この450という数字自体は必ずしもD.P.として不適とはいえない。

なお、第3表のNo.1のKwは300以下であるが、これは100°C 2時間の処理条件であって、このように温和な条件であれば製品のキザントゲン化反応性に殆んど悪い影響がないと考えられる。

Haze Value については、前加水分解を行った試料と比較試料との間に顕著な差異はみられないようである。

3. 前加水分解条件のペントザン溶出に及ぼす影響、及びこれより考えられるフルフラールの採取可能性。

第5図及び第6図にそれぞれペントザン溶出に及ぼす最高温度保持時間、及び処理温度の影響について示した。

これによってペントザン溶出は、処理温度の上昇、及び処理時間の延長によって促進されるが、処理温度が低くても処理時間を長くすれば補うことが出来る。

例えば、処理温度100°Cにて4時間最高温度を保持した場合のペントザン溶出量は9.84%であるのに対して、110°Cの場合には2時間で7.24%、3時間で8.71%となっている。

4. D.P. 適性とペントザン溶出

前処理温度が110°Cを越えた場合、急速にリグニンの不活性化が起って未晒パルプの分析値及び製品パル

第5図 前加水分解時間及び温度がペントザン溶出に及ぼす影響

第6図 前加水分解時間及び温度がペントザン溶出に及ぼす影響

プのエマルジョン濾過度を悪化させる傾向があるが、先に述べた如く、100°C 2時間前処理のもののみ300以下と良好な結果を示している。

よって適当に処理温度を下げれば、キザントゲン化性に悪影響を及ぼさないものと考えられる。

又、処理温度を低くしても処理時間を長くすればペントザンの溶出量は多く 例えば図より90°C 4時間処理の場合の溶出ペントザンを推察すれば、対チップ約8%のペントザンを溶出し得ると思われるので、このような条件においてはD.P.適性を悪化せずにフル

フルアルを沢山取り得るものと考えられる。

即ちペントザンの溶出と D.P. 製造を両立させるには、前処理温度をなるべく低くして処理時間を長くする必要がある。

なお、処理温度の高い場合にはヘキソースの溶出が多くなり、これよりヒドロキシエチルフルアルを生成してこの分離が必要になってくる。

よって材種、及び前加水分解条件を適当に選べば DP を製造し得る範囲内にてペントザンを対チップ 10 % 程度迄溶出し得るものと考えられ、これより対チップ 5~6 % のフルアルを製造し得る可能性があると考えられる。

5. 酸加水分解中におけるペントザンの損失

ここでいうペントザンの損失とは、第 5 表に示す加水分解後チップ（或いは未晒パルプ）の収率及びそのペントザン含量より計算した溶出ペントザン量と、加水分解廃液（或いは蒸解廃液）中に溶出したペントザンを直接測定した値との差を指す。

これは第 5 図の実線と点線の差で示されている。

これによって、加水分解中のペントザンの損失は処理温度が高くなるに従って僅かずつ増加しているが、処理時間によっては殆んど変化しないようである。

なお、蒸解中のペントザン損失は 60 % 前後で加水分解中のペントザン損失 10 % 以下にくらべて遙かに大きい数値を示している。

6. 前加水分解をしないで蒸解した廃液よりのフルアル採取

第 5 表に示す如く、対チップ 4 % 前後のフルアルを取り得る可能性があることが判る。

しかし、この蒸解廃液の場合には前加水分解の場合にくらべてヘキソースより生ずるヒドロキシエチルフルアルが多く、実際操業の場合にはこの分離等が問題になるであろう。

前加水分解によるフルアルの採取と蒸解廃液よりのフルアル採取の優劣は更に検討の必要がある。

§ IV. 総 括

以上の実験結果を総括すれば次の如くである。

1. 未晒パルプの収率、粕率、塩素消費率は前加水分解温度が 110°C になると急速に悪化する。

処理温度が低くて処理時間の長い方が処理温度の高いものにくらべて良好な結果が得られる。

2. 前加水分解温度を 100°C から 110°C に上げてても漂白パルプの分析値は未晒パルプに見られた程の顕著な差異は見うけられない。

3. エマルジョン硫化濾過度は前加水分解によって悪化する傾向にあるが、100°C、2 時間処理の如き温和な条件ならば悪化しなかった。

Paze Value については余り影響がない。

4. ペントザンの溶出は処理温度の上昇、処理時間の延長によって増加するが、処理温度が低くても処理時間の長い方が溶出ペントザン量は多い。

5. パルプのビスコース化反応性を出来るだけ劣化しないでフルアルを多く採取するには、前加水分解温度をなるべく低くして処理時間を延長すべきである。

6. 前加水分解中のペントザン損失は、処理温度の上昇と共に増加するが、実験の範囲内においては処理時間によって変化しない。

前加水分解の場合のペントザン損失は 10 % 以下であるが蒸解の場合には 60 % 程度になる。

7. 木材中のペントザンを溶出せしめた前加水分解液をチップと分け、更に酸分解を進め蒸気蒸溜することによってフルアルを採取出来ると推測される。

前加水分解条件を適当に選べば、広葉樹においては亜硫酸蒸解でフルアルの採取と D.P. 製造は両立しうるものと考えられる。

8. 前加水分解しない蒸解廃液からでも広葉樹の場合は対チップ 4 % のフルアルが採取出来る可能性がある。

引 用 文 献

- 1) 森、藤井、小野：紙パ技協誌 Vol. 12. No. 3 (1958)
- 2) 戸田、浜田：紙パ技協誌 Vol. 11. No. 8 (1958)

正 誤

第 10 月号誌「ナゲ込」中下記訂正します

- 4 絶縁の熱劣化を 4 絶縁紙の熱劣化に、10 共同研究を強度研究に改む
第 5 月号誌中場幸郎氏「アルキルダイマー」にて

頁	誤	正
300 本文上より 4 行	寸法である。	方法である。
第 1 図